(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

## INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

**PARIS** 

11) N° de publication :

(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

21) N° d'enregistrement national :

93 10755

2 709 431

(51) Int Cl<sup>6</sup>: B 01 J 20/34 , 19/12 , 20/20

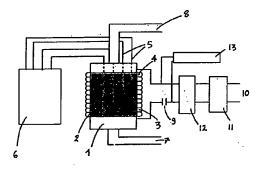
(12)

## **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1** 

- (22) Date de dépôt : 03.09.93.
- (30) Priorité :

- (1) Demandeur(s) : Association régie par la loi du 1er juillet 1901 dite: ARMINES — FR.
- (3) Date de la mise à disposition du public de la demande : 10.03.95 Bulletin 95/10.
- 56 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : Se reporter à la fin du présent fascicule.
- (60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :
- (72) Inventeur(s): Le Cloirec Pierre et Mocho Pierre.
- (73) Titulaire(s) :
- 74 Mandatalre : Rinuy, Santarelli.
- 54) Procédé de régénération d'un adsorbant granulaire, dispositif de mise en œuvre, et composite.
- \$\frac{57}{caractérisé en ce que l'on soumet un récipient contenant au moins un adsorbant granulaire seul ou en mélange à une induction électromagnétique dans un solénoïde, dispositif de mise en œuvre et composite comprenant un adsorbant et un suscepteur granulaires.





La présente invention concerne un procédé de régénération d'un adsorbant granulaire et son dispositif de mise en oeuvre, par chauffage par induction électromagnétique. Elle concerne également un composite de charbon et de graphite 5 granulaires adapté à ce procédé.

L'utilisation de charbon actif est considérée comme l'une des méthodes les plus économiques pour traiter l'eau et l'air enfin d'éliminer une grande diversité de polluants. Sa structure poreuse hétérogène convient à l'élimination de la plupart des polluants, bien que sa capacité d'absorption envers un polluant donné soit variable. Il est particulièrement adapté au traitement de la pollution organique responsable de goût et d'odeur désagréable.

Cependant, la durée de vie du charbon est limitée par la saturation des sites d'adsorption.

Son coût de revient élevé explique l'existence de divers procédés de régénération. Les procédés classiques sont basés sur une circulation de fluide caloporteur intermédiaire au travers du filtre de charbon, entraînant la désorption des molécules d'adsorbat. Le fluide utilisé est soit de la vapeur d'eau surchauffée, soit un gaz chaud.

L'énergie calorifique apportée par le fluide provoque un chauffage par conduction des matériaux de faible conductivité thermique (environ 0.15 W.m<sup>-1</sup>.°C<sup>-1</sup> pour le charbon) ce qui porte préjudice au rendement thermique du procédé.

De plus, le transfert de chaleur fluide-adsorbant engendre des gradients de température au sein du réacteur dans le sens de l'écoulement du fluide. Il existe des zones de surchauffe qui risquent de détériorer le support, entraînant un vieillissement prématuré de celui-ci et une décomposition chimique de l'adsorbat.

L'emploi de la vapeur d'eau surchauffée présente un risque de décomposition de l'adsorbat soit par hydrolyse, 35 soit par réaction chimique. Par exemple, la désorption du chloroforme par ce procédé entraîne une hydrolyse partielle du solvant et de ses stabilisants avec formation d'acide chlorhydrique, corrosif pour les canalisations.

De plus, la miscibilité du solvant avec l'eau réclame une étape supplémentaire de séparation, telle qu'une distil-5 lation ou une extraction liquide-liquide, au lieu d'une simple décantation dans le cas de mélange biphasique.

La technique à la vapeur d'eau nécessite de 3 à 8 kg de vapeur pour 1 kg de solvant récupéré, suivant le type d'adsorbat et la taille du réacteur.

10 Le procédé au gaz chaud présente un intérêt économique limité en raison de la faible capacité thermique de l'air et de l'azote (environ 1 kJ.kg<sup>-1</sup>.°C<sup>-1</sup>), généralement utilisé, qui nécessite la mise en oeuvre d'un volume important de gaz de balayage entraînant une dilution important du produit désorbé 15 pour un coût énergétique élevé.

GB-A-1219819 décrit une nouvelle conception de la régénération avec l'idée de créer in situ la chaleur nécessaire à la désorption des molécules fixées sur le charbon pour cela, l'adsorbant placé entre deux électrodes est soumis 20 à un flux de courant électrique qui entraîne un échauffement du matériau par effet Joule.

De nombreux travaux de recherches sont réalisés sur ce thème. EP-A-0104749 décrit le fonctionnement d'une installation de chauffage de solide dispersé par effet Joule.

25

Cependant, la résistance électrique axiale hétérogène du lit granulaire pose le problème de passage préférentiel du courant qui crée un échauffement local du réacteur. Dans ces conditions, il est difficile de contrôler la température pendant l'opération. De plus, la variation de température 30 durant l'opération diminue la résistance électrique globale du récepteur entraînant une chute de l'efficacité du chauffage. De nombreux travaux sont menés sur ce thème visant à améliorer la conception et la disposition des électrodes dans le réacteur (EP-A-0071675).

D Mioduszewski (QED Corp, Ann. Arbor. 1982) s'est 35 inspiré de l'idée du chauffage direct du charbon actif en grains pour introduire un nouveau procédé, sans contact électrique : l'induction électromagnétique.

L'échauffement du matériau est provoqué par des courants de Foucault induits par un champ magnétique alternatif 5 traversant ce matériau. Pour cela le filtre, par exemple de charbon, est placé au centre d'un solénoïde parcouru par un courant haute fréquence.

Les travaux de Mioduszewski ont montré l'influence de la fréquence du courant, de la puissance, du diamètre de l'inducteur, de l'emploi de suscepteurs (à savoir de matériaux granulaires bons conducteurs de l'électricité), et de la nature de l'adsorbat et de l'adsorbant sur la cinétique de chauffage dans une gamme de fréquence comprise entre 4 et 6 MHz. Des grains de graphite ont été testés comme suscepteurs mais l'influence de leur granulométrie n'a pas été étudiée.

Cependant, les inconvénients liés à l'utilisation de ce domaine de fréquence (formation d'arcs électriques, contrainte thermique élevée) compromettent la perspective de recyclage de produits désorbés.

Une équipe japonaise a également travaillé sur ce thème (JP-A-57-150434).

20

25

US-A-4322394 décrit un procédé faisant appel à un chauffage par micro-ondes. Le domaine micro-onde balaye la gamme de fréquence comprise entre 5 MHz et 300 GHz.

Cette technique de chauffage se caractérise par un forte densité de puissance mais présente un coût économique élevé.

JP-A- 52-66896 présente un exemple de régénération de charbon actif chauffé à une gamme de fréquences comprise entre 1 et 5000 Mhz. Un charbon de noix de coco activé saturé 30 en chlorure de vinyle est introduit dans un four à microondes durant une minute sous pression réduite (300mm Hg).

Cependant, cette technologie présente un risque par la formation d'un arc électrique entre les grains, pouvant détériorer la surface des grains, entraînant une usure du matériau et une décomposition du produit désorbé.

Enfin, EP-A-0460244 donne une vision globale des

différents procédés électriques appliqués à la régénération de charbon actif.

Ces dernières années, la perspective du recyclage de composés organiques volatils (COV) apporte de nouvelles 5 exigences en matière de qualité de régénération.

En effet, un tel procédé doit veiller à ne pas altérer les propriétés physico-chimiques de l'adsorbat et ni celles de l'adsorbant.

Il serait donc souhaitable de disposer d'un procédé qui 10 soit utilisable industriellement, permettant la régénération d'adsorbants tels que le charbon actif en grains, saturés en composés organiques volatils qui puissent être ensuite recyclés, rendant ainsi le procédé rentable, permettant l'utilisation d'équipements largement répandus sur le marché 15 (générateur haute fréquence de fréquence inférieure à 500 kHz), même dans le cas d'installations de faible taille. Un tel procédé devrait avoir des bilans thermique et économique intéressants, et si possible permettre la désorption sélective des composés adsorbés.

C'est pourquoi la présente demande a pour objet un 20 procédé de régénération d'un adsorbant granulaire, caractérisé en ce que l'on soumet un récipient contenant au moins un adsorbant granulaire seul ou en mélange à une induction électromagnétique dans un solénoïde.

25

L'adsorbant peut être par exemple un adsorbant direct ou indirect comme les zéolithes, les polymères macroréticulés comme les esters acryliques, les styrène-divinyl benzène, les silices greffées, les argiles, les polymères naturels comme les chitosannes, éventuellement greffés, la chitine, des 30 films plastiques traités pour devenir adsorbants, et de préférence un charbon actif granulaire. Ce dernier peut provenir par exemple de bois, mais de préférence de coques de fruits, particulièrement de noix de coco.

L'adsorbant peut se présenter sous forme de paillettes 35 ou copaux, mais avantageusement sous forme de sphères ou de boulettes. La forme préférée est celle se rapprochant de la sphère.

25

La taille moyenne ou le diamètre moyen des grains placés dans le récipient est de préférence d'environ 3 mm, à savoir d'environ 2 à 4 mm, sans de préférence excéder la gamme de 5 0.3 à 6 mm environ.

La résistivité électrique du produit placé dans le récipient est de préférence inférieure à  $10^{-1}\;\Omega.m$ , avantageusement à  $10^{-2} \Omega/m$  et notamment inférieure à  $10^{-3} \Omega.m$ .

Dans le cas d'un adsorbant doté d'une mauvaise résis-10 tivité, par exemple supérieure à 1 Ω.m, on ajoute à celui-ci un suscepteur, à savoir un élément à très faible résistivité pour compenser cette mauvaise résistivité. Le suscepteur peut représenter par exemple de 5 à 50% du mélange, et par exemple de l'ordre de 15%. On peut par exemple utiliser des barrettes 15 ou billes d'acier, et de préférence des billes de graphite. Le suscepteur se présente de préférence sous la même forme ou une forme approchante de la forme des particules de l'adsorbant.

L'adsorbant peut être homogène, ou mélangé à un second 20 ou plus d'autres adsorbants, et éventuellement un ou plusieurs suscepteurs.

Le récipient peut revêtir toute forme adaptée, mains les formes classiques pour de tels appareillages, notamment cylindrique, sont préférées.

Les spires du solénoïde sont de préférence les plus rapprochées possible des particules d'adsorbant. C'est pourquoi elles sont avantageusement placées directement sur le récipient contenant l'adsorbant. Ce récipient est de préférence en inox ou tout autre métal ne s'échauffant pas 30 par induction, tel l'acier, ce qui permet une régénération homogène.

De préférence la totalité de l'adsorbant est soumise au champ électromagnétique.

Une installation selon l'invention peut être de très 35 grande taille ; par exemple on peut réaliser un cylindre induit de 50 cm à 2 m de diamètre et d'une longueur de 3 à 10 m. A l'opposé, on trouve de sérieux problèmes dans les techniques de l'art antérieur lorsque l'on veut réaliser des installations volumineuses.

Le courant traversant le solénoïde devrait avoir la plus 5 haute fréquence possible. La fréquence est avantageusement supérieure à 20 kHz, notamment comprise entre 100 et 300 khz et de préférence aux environs de cette dernière valeur.

La puissance nominale d'un générateur de courant haute fréquence est fonction de sa fréquence. En règle générale une 10 élévation de la puissance utile tend à diminuer la fréquence de travail.

On fait en sorte d'obtenir une température de l'adsorbant de l'ordre de 100 à 220°C, de préférence 120 à 200°C, en réglant celle-ci de manière à ne pas détruire le produit 15 adsorbé par le récepteur. Une sonde à thermocouple par exemple permet de vérifier ce paramètre.

La présente demande a aussi pour objet un dispositif conçu pour la mise en oeuvre du procédé ci-dessus décrit, caractérisé en ce qu'il comprend un récipient, de préférence 20 cylindrique réalisé notamment un acier inoxydable, entouré d'un solénoïde relié à un générateur de courant à fréquence supérieure à 20 kHz, ledit solénoïde étant avantageusement muni d'un système d'abaissement de température comme un système de circulation d'eau ou d'air éventuellement 25 réfrigéré.

Comme on l'a vu précédemment, la forme du récipient doit être adaptée à celle du solénoïde. Le récipient a avantageusement une capacité en adsorbant de plus d'un litre et de préférence de plus de 100, voire 1 000 litres.

La présente demande a notamment pour objet un dispositif ci-dessus dont le récipient contient au moins un adsorbant granulaire défini ci-dessus et ci-après. D'autres dispositifs préférentiels ont des caractéristiques découlant directement des conditions préférées de mise en oeuvre du procédé ci-35 dessus décrit.

30

La présente invention trouve de remarquables ap-

plications dans la régénération des adsorbants saturés au moins partiellement, notamment des charbons actifs sous toutes leurs formes telles que grains, poudres (grains de l'ordre de 300 µm environ), fibres (notamment sous forme d'agglomérats de dimension moyenne de 1 mm, par exemple de 0,5 à 4 mm, éventuellement mélangés à au moins un suscepteur tel que le graphite, l'acier ou le cuivre sous forme granulaire.

Cette régénération peut se faire in situ, sur le lieu de 10 l'adsorption.

Cette régénération est homogène, et présente un bilan thermique intéressant.

Dans le cas de l'utilisation de solvants chlorés, elle permet d'éviter la corrosion produite par l'acide chlorhydrique lors de la régénération à l'aide de vapeur d'eau surchauffée.

Le procédé objet de la présente demande permet de réguler la température de l'adsorbant, et permet notamment la réalisation d'un gradient de température et aussi une récupé-20 ration, même sélective des différents produits adsorbés.

Il ne provoque pas non plus d'émissions polluantes et est mis en oeuvre à l'aide d'une installation simple, à efforts de gestion réduits.

En permettant le recyclage aussi bien de l'adsorbé que 25 de l'adsorbant, il préserve la duré de vie de ce dernier.

Les produits adsorbés peuvent provenir du traitement de gaz ou de liquides, en particulier des produits volatils, comme les solvants halogènes dont l'halogène est le brome, le fluor ou le chlore, les solvants soufrés comme le diméthyl sulfoxide, le diméthyl disulfure, oxygénés comme les cétones telles l'acétone, les alcanols comme le méthanol ou l'éthanol, aromatiques comme le benzène ou le toluène; de manière générale aussi les molécules odoriférantes telles les composés azotés comme la méthyl- ou diméthylamine, les produits soufrés comme les sulfures, polysulfures ou mercaptans, oxygénés comme les aldéhydes ou les acides

organiques, les hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques, les vapeurs de carburants tel l'essence pour voitures.

La présente demande a enfin pour objet un composite caractérisé en ce qu'il comprend un adsorbant, de préférence 5 du charbon actif et un suscepteur, notamment formé de grains de graphite, avantageusement en mélange sensiblement homogène, particulièrement dont la taille moyenne des grains est comprise entre 0,4 et 4 mm et dont la résistivité globale est inférieure à 10<sup>-2</sup> Ω.m, ainsi que des installations ci-dessus décrites dont le récipient renferme de tels composites.

La figure 1 représente schématiquement un montage de laboratoire d'un dispositif permettant la mis en oeuvre du présent procédé.

La figure 2, représente schématiquement un dispositif 15 permettant un travail continu.

Sur la figure 1, l'on distingue un récipient 1, rempli d'adsorbant granulaire 2, entouré d'un solénoïde 3 refroidi par des canalisations 4 permettant la circulation d'un liquide de refroidissement; quatre thermocouples 5 sondent la 20 température de l'adsorbant et sont reliés à une centrale d'acquisition de données 6. Le récipient 1 est muni d'une entrée 7 et d'une sortie 8 de fluide à filtrer sur l'adsorbant.

Le solénoïde peut avoir par exemple 6 ou 9 spires selòn 25 l'inductance souhaitée et est relié à un ou plusieurs condensateurs 9 pour ajuster la fréquence du circuit électromagnétique; son diamètre est ici de 14 cm et sa hauteur de 18 cm.

Dans ce montage le courant provient du réseau 10 et est 30 modifié par un redresseur et un onduleur, et comprend un oscilloscope pour le contrôle de ses paramètres.

Sur la figure 2, on distingue schématiquement deux filtres à adsorbant installés en parallèle, fonctionnant simultanément l'un en adsorption, l'autre en désorption, de 35 manière à permettre un fonctionnement du procédé en continu.

Le chauffage par induction provoque une désorption en

deux étapes; l'eau présente dans la structure interne du matériau est tout d'abord libérée et éliminée au niveau du séparateur, puis le solvant, ainsi que quelques traces d'eau contenues dans la structure microporeuse du charbon sont 5 vaporisés.

Ces vapeurs de solvant désorbé passent à travers un condenseur 13. Le solvant, sous forme liquide, est ensuite acheminé dans séparateur 14 pour éliminer l'eau résiduelle par une simple décantation.

10 Le solvant récupéré 15 est ensuite recyclé après addition facultative d'un stabilisant.

Les exemples qui suivent illustrent la présente invention, sans toutefois la limiter.

Exemple 1: Régénération de charbon actif (fréquence 263 15 Khz)

Un adsorbant, constitué de 635 g de charbon de noix de coco (NC 60 diamètre médian 3.8 mm) est introduit dans un réacteur en verre d'un diamètre intérieur de 120 mm et d'une hauteur de 300 mm.

Le charbon NC 60 est chargé en vapeur de dichlorométhane (170 g). Cette opération est réalisée par balayage d'air avec une concentration en solvant de 50 g.m<sup>-3</sup> et une vitesse de passage sur la colonne de 63 m.h<sup>-1</sup> (débit = 11.9 l.mn<sup>-1</sup>) durant 5 H 40 mn.

Les concentrations en influent et en effluent sont contrôlées par chromatographie en phase gazeuse avec un détecteur à icnisation de flamme.

Après cette opération d'adsorption, le charbon actif est chauffé par induction électromagnétique à une fréquence de 263 khz à l'aide d'un générateur de courant haute-fréquence à triode. Pour cela, la colonne de charbon est placée à l'intérieur d'un solénoïde en cuivre double spire, au nombre de six, d'inductance 2,9 µH, relié au générateur. Le solénoïde a un diamètre de 14 cm et une hauteur de 18 cm. Ce solénoïde et les différents composants électromécaniques (condensateurs, triode, transformateurs de puissance) sont

refroidis à l'eau avec un débit de 400 L.h<sup>-1</sup>. Cette eau de refroidissement circule en circuit fermé à une température inférieure à 25°C. Lorsque cette température est atteinte, un appoint en eau du réseau est effectué pour maintenir une 5 bonne efficacité du refroidissement.

Tout d'abord, le réacteur est chauffé durant 24 min en convection libre jusqu'à atteindre une température de 140°C qui correspond à un maximum de cinétique de désorption. La puissance électrique mise en jeu est de 2 kW. Ceci s'accompa-10 gne d'une augmentation de pression de vapeur saturante du solvant dans le réacteur qui limite la désorption par l'établissement d'un nouvel état d'équilibre thermodynamique favorable à une adsorption.

Un balayage d'azote est alors mis en place pour diminuer 15 la pression de vapeur du solvant avec une vitesse de passage sur le filtre de 50 m.h<sup>-1</sup> durant 30 min, tout en maintenant une température de 140°C constante dans le réacteur avec un système de régulation thermique.

Le taux de régénération du charbon actif obtenu dans ces 20 conditions est de 90%.

Exemple 2: Régénération de charbon actif (fréquence 263 Khz) avec suscepteur.

Un mélange, constitué de 635 g de charbon NC 60 (diamètre médian 3,8mm) et de 70.5 g de graphite (diamètre 25 4mm) est placé dans le même réacteur que celui décrit dans l'exemple 1.

Le charbon NC 60 est chargé en vapeur de dichlorométhane (170 g). Le protocole d'adsorption est identique à celui évoqué précédemment.

30 Le charbon actif est chauffé par induction électromagnétique à une fréquence de 263 kHz sous une puissance de 1.8 kW.

Le réacteur est chauffé durant 12 min en convection libre jusqu'à atteindre une température de 140°C.

Un balayage d'azote est alors mis en place durant 30 min dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1.

Cette expérience a permis d'obtenir un taux de régénération de 90%.

Exemple 3: Régénération de charbon actif (fréquence 140 kHz)

5 Un adsorbant, constitué de 635 g de charbon NC 60 (diamètre médian 3.8 mm) est placé dans le même réacteur que celui décrit dans l'exemple 1.

Le charbon NC 60 est chargé en vapeur de dichlorométhane (170 g). Le protocole d'adsorption est toujours identique à 10 celui décrit dans l'exemple 1.

Le charbon actif est chauffé par induction électromagnétique à une fréquence de 140 kHz sous une puissance de 2 kW. Le solénoïde, de même conception que précédemment, est constitué de neuf spires pour une inductance de 6,5  $\mu$ H.

Le réacteur est chauffé durant 35 min en convection libre jusqu'à atteindre une température de 140°C.

Un balayage d'azote est alors mis en place dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1.

Au bout de 30 min, on observe également un taux de 20 régénération de 90% du charbon actif.

#### **REVENDICATIONS**

- Procédé de régénération d'un adsorbant granulaire, caractérisé en ce que l'on soumet un récipient contenant au moins un adsorbant granulaire seul ou en mélange à une 5 induction électromagnétique dans un solénoïde.
  - 2. Procédé selon la revendication 1 , caractérisé en ce que l'adsorbant granulaire seul ou le mélange a une résistivité inférieure à  $10^{-1}\ \Omega.m.$
- 3. Procédé selon la revendication 1 à 2, caractérisé en 10 ce que la fréquence du courant électrique parcourant le solénoïde pour créer l'induction électromagnétique est supérieure à 20 kHz.
- 4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'adsorbant granulaire est mélangé à un 15 suscepteur granulaire.
  - 5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que les grains de suscepteur ont une taille et une forme se rapprochant de celle de l'adsorbant.
- 6. Procédé selon l'une des revendications 4 et 5, carac-20 térisé en ce que le suscepteur est du graphite.
  - 7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le solénoïde comporte un système de refroidissement.
- 8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, carac-25 térisé en ce que le courant parcourant le solénoïde est réglé pour que la température moyenne de l'adsorbant soit de 100 à 200°C environ.
- 9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le courant est appliqué selon un gradient
   30 permettant l'échauffement par paliers successifs de l'adsorbant.
- 10. Dispositif de mise en oeuvre du procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend un récipient entouré d'un solénoïde relié à un générateur de courant 35 à fréquence supérieure à 20 kHz.
  - 11. Dispositif selon la revendication 10, caractérisé en

ce que le solénoïde est muni d'un système d'abaissement de sa température.

- 12. Composite comprenant un adsorbant granulaire et un suscepteur granulaire dont la taille moyenne est comprise 5 entre 0,4 et 4 mm et dont la résistivité globale est inférieure à  $10^{-2}~\Omega.m.$ 
  - 13. Composite selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'adsorbant est un charbon actif, et le suscepteur est le graphite.

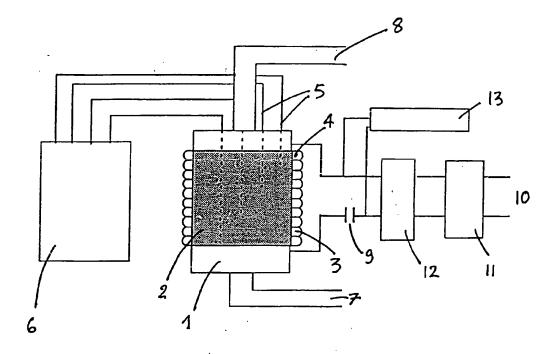


Figure 1

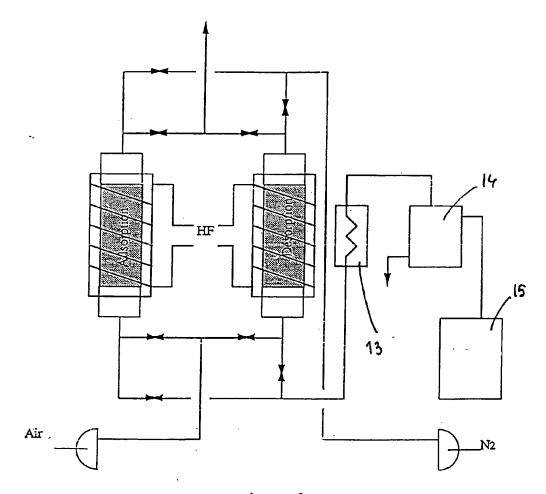


Figure 2

# REPUBLIQUE FRANÇAISE

2709431

N° d'enregistrement extional

INSTITUT NATIONAL

## RAPPORT DE RECHERCHE PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche FA 489935 FR 9310755

de ia PROPRIETE INDUSTRIELLE

2

négorie	JMENTS CONSIDERES COMME I Citation du document avec indication, en cas de des parties pertinentes	aud	densade	
X	DATABASE WPI Week 8915, Derwent Publications Ltd., Lond AN 89-113209 & SU-A-1 430 079 * abrégé *		10,11	
D,X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 98, no. 7 Mars 1983, Columbus, Ohio, Utabstract no. 74337k, D. MIODUSZEWSKI 'INDUCTIVE HEA' SPENT GRANULAR ACTIVATED CARBOD page 108; colonne 2; * abrégé * & REPORT 1982, NSF/CEE-82008 PB82-218603	S; 10, TING OF N'	3-8,	
D,A	EP-A-0 460 244 (HELLER HANS)  * colonne 5, ligne 57 - colonne 20 *	e 6, ligne   1,1	10	
<b>A</b>	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 10, no. 280 (C-374)24 Sep & JP-A-61 101 229 (MITSUBISHI 25 Mai 1986 * abrégé *	tembre 1986	4,10	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL5) B01J C01B
A	DATABASE WPI Week 8025, Derwent Publications Ltd., Lon AN 80-44010C & JP-A-55 061 918 (SUMITOMO SE * abrégé *			
A	DE-A-41 04 513 (CHMIEL HORST)  * colonne 4; revendication 4 *	1		
	Data of achievem	and de la recharchs		Exeminateur
26 Mai 1994				lling, J-P
X : par Y : par	CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES  rticulièrement portinent à lui seni rticulièrement pertinent en combinaison avec un tre document de la même catégorie rtinent à l'encontre d'au moins une revendication	T : théorie ou principe à la E : document de brevet bés à la daze de dépôt et q de dépôt ou qu'à une d D : cité dans la écuande L : cité pour d'autres raiss	néficiant d'u al n'a été pu late postéries	ne date antérieure blié qu'à cette date